

14.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 09 DEC 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 9日

出願番号
Application Number: 特願2004-066201

[ST. 10/C]: [JP2004-066201]

出願人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

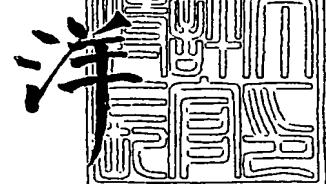
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 DP04041
【提出日】 平成16年 3月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01G 49/08
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県玉野市日比6丁目1-1 三井金属鉱業株式会社内
 【氏名】 藤安 昇一
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県玉野市日比6丁目1-1 三井金属鉱業株式会社内
 【氏名】 林 富雄
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県玉野市日比6丁目1-1 三井金属鉱業株式会社内
 【氏名】 勝山 幸一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区大崎1丁目11-1 三井金属鉱業株式会社内
 【氏名】 島村 宏之
【特許出願人】
 【識別番号】 000006183
 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
 【代表者】 横原 紘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003713
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、マンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0であり、かつ粒子表面にA1酸化物が被覆されていることを特徴とするスピネル型または逆スピネル型複合黒色酸化物粒子。

【請求項2】

前記粒子表面の被覆中のA1含有量が、粒子全体に対して0.05～3質量%である請求項1記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項3】

前記粒子表面の被覆中に、P又はSi化合物を含有していることを特徴とする請求項1又は2記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項4】

前記粒子表面の被覆中のA1とPの総含有量が、粒子全体に対して0.1～6質量%である請求項3記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項5】

前記粒子表面の被覆中のA1とSiの総含有量が、粒子全体に対して0.1～6質量%である請求項3記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項6】

一次平均粒径が0.05～0.15μmであることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の複合黒色顔料粒子。

【請求項7】

BETによる比表面積が1.0～4.0m²/gである請求項1～6いずれかに記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項8】

電気抵抗が1×10⁴Ωcm以上である請求項1～7いずれかに記載の複合黒色酸化物粒子。

【請求項9】

請求項1～8いずれかに記載の複合黒色酸化物粒子を含有する黒色塗料。

【請求項10】

請求項9に記載の黒色塗料により形成されたブラックマトリックス。

【請求項11】

コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH1.0～1.3に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し、得られた前駆体を80～150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加してpH5～9に調整した後、固液分離後、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。

【請求項12】

コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH1.0～1.3に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し、得られた前駆体を80～150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩の水溶液を添加し、続いて水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加してpH6～10に調整した後、固液分離後、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。

特願2004-066201

ページ： 2/E



出証特2004-3107428

【書類名】明細書

【発明の名称】複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色塗料及びブラックマトリックス

【技術分野】**【0001】**

本発明は複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色顔料及びブラックマトリックスに関するもので、詳しくはコバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなる複合黒色酸化物粒子であって、塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用等の黒色顔料として好適であり、特に、ブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適である、黒色度に優れた複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色顔料及びブラックマトリックスに関するもの。

【背景技術】**【0002】**

塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用等に用いられる黒色顔料は、黒色度、色相、着色力、隠ぺい力等の特性に優れ、かつ安価であることが求められており、カーボンブラックやマグнетタイトをはじめとする酸化鉄系顔料、その他複合酸化物顔料が用途に応じて利用されている。

【0003】

昨今、上記いずれの分野においても高性能化、高品質化の要求のみにとどまらず、例えば、金属酸化物を主成分とする黒色顔料においても、単に黒色度に優れているのみならず、ブラックマトリックス形成の際の焼成時に要求される耐酸化性や、樹脂や溶媒等を用いて塗料化する際に要求されるビヒクル中の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性等に優れたものが求められている。

【0004】

このような金属酸化物を主成分とする黒色顔料の代表例としては、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化銅といった単独組成の金属酸化物粒子や、Cu-Cr系、Cu-Mn系、Cu-Cr-Mn系、Cu-Fe-Mn系、Co-Mn-Fe系、Co-Fe-Cr系等の複合酸化物粒子が挙げられる。

【0005】

さらに、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等のブラックマトリックスオンアレイ型高遮光性膜形成においては、特許文献3に開示されているように、電極間の導通防止の為、高電気抵抗であることが要求されており、必然的に用いられる黒色顔料も高電気抵抗であることが好ましいのは言うまでもない。

【0006】

【特許文献1】特開平9-237570号公報

【特許文献2】特開平10-231441号公報

【特許文献3】特開2000-162643号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

上記単独組成の金属酸化物粒子においては、粒子径が大きいものは黒色度が高いものの、サブミクロンレベルの粒子となると褐色を呈したり、あるいは、そのようなレベルの粒子の製造が困難であったりする。

【0008】

また、複合酸化物粒子においても、黒色顔料に求められる性能上、一長一短がある。

まず、Cu-Cr系やCu-Cr-Mn系のように、成分としてクロムを含んでいる場合、クロムの毒性上の問題に加え、サブミクロンレベルの粒子の製造が困難である。

【0009】

また、特許文献1に開示されているようなCu-Mn系の場合、粒子の微粒化は容易だが、形状が不定形化し易く、粒子の凝集が生じ易く、塗料化した際の分散性や塗膜の平滑性に劣る。

【0010】

また、同じく特許文献1に開示されているようなCu—Fe—Mn系の場合、黒色度が高く、形状が均整で分散性に優れており、あるいは特許文献2に開示されているようなCo—Mn—Fe系の場合、形状が均整で分散性に優れている。しかし、いずれも鉄を含有していることに起因して（黒色度を Fe^{2+} に依存しているが、経時劣化し易い）、耐候性に劣っており、耐酸性にも劣るとも言われている。

一方、黒色顔料に求められる高電気抵抗性についても、従来の金属酸化物では充分な水準であるとは言えず、更なる高抵抗な素材が求められている。

【0011】

以上述べたように、金属酸化物を主成分とする黒色顔料として、より黒色度、耐酸化性、塗料化し塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れており、かつ高電気抵抗である材料については、満足のゆく材料が未だ見出されていないのが実情である。

【0012】

従って、本発明の目的は、主に塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料として好適で、特に、ブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適である、より黒色度、耐酸化性、塗料化し塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れ、かつ電気抵抗が高い複合黒色酸化物粒子、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0013】**

本発明者等は、各種金属酸化物を主成分とする材料を鋭意検討した結果、特定のCo—Cu—Mn系複合酸化物粒子表面にA1酸化物、あるいはA1にPやSi化合物を含有させた酸化物を被覆することで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0014】

即ち、本発明の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅/コバルトのモル比が0.1～0.5であり、マンガン/コバルトのモル比が0.2～1.0であり、かつ粒子表面にA1酸化物が被覆されていることを特徴とする。

【0015】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子の製造方法は、コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し、得られた前駆体を80～150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加してpH5～9に調整した後、固液分離後、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする。

【発明の効果】**【0016】**

本発明に係わる黒色複合酸化物粒子は、より黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れていることから、塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料として好適である。特に、電気抵抗が高いことからブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適である。また、このような黒色複合酸化物粒子を用いた黒色塗料により形成されたブラックマトリックスやプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶は、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の光沢性に優れるのみならず、高い電気抵抗を示すものである。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅/コバルトのモル比が0.1～0.5であり、マンガン/コバルトのモル比が0.2～1.0。

であり、かつ粒子表面にA1酸化物が被覆された、スピネル型または逆スピネル型結晶構造を有するものである。

【0018】

本発明の複合黒色酸化物粒子を検討するにあたって、本発明者らがさまざまな系（組成）の複合黒色酸化物粒子を生成したところによると、その多くは板状、あるいは不定形の形状を呈するものが得られることを知見している。例えば、Co-Mn系、Co-Cu系、Co-Mn-Fe系等においては板状の粒子が得られ易く、Mn-Cu系、Mn-Cu-Ni系、Co-Fe-Cr系等においては不定形の粒子が得られ易い。粒子の形状が板状である場合、その形状はある程度均整なものもあるものの、塗料化した際の分散性は粒状、特に球状あるいは擬球状を呈するCo-Cu-Mn系の粒子に比べると、はるかに劣るものであった。

また、不定形形状を呈する粒子に至っては、上記、塗料化した際の分散性もさることながら、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性にも劣ることが判明している。

【0019】

従って、本発明者らは、まず複合黒色酸化物粒子の形状が粒状、特に球状あるいは擬球状を呈するものについて検討を進め、Cu-Fe-Mn系、Co-Cu-Mn系においてそれが達成されることを知見した。しかし、Cu-Fe-Mn系においては、塗料化した際の分散性や該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性が良好のみならず、黒色度も優れているが、耐酸化性の面で劣っており、酸化により変色や退色したりする。

【0020】

このようなことから、Co-Cu-Mn系材料が好ましいことが判明し、さらにこれらの成分の量比を特定することで、黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性の課題を達成することを知見した。

【0021】

まず、本発明における銅／コバルトのモル比は0.1～0.5であることが重要である。このモル比が0.1未満の場合、得られる粒子は粗大化しやすくなり、塗料化した際の着色性に劣る。このモル比が0.5を超える場合、不定形粒子が発生しやすくなり、塗料化した際の分散性、黒色度に劣る。

【0022】

また、本発明におけるマンガン／コバルトのモル比は0.2～1.0であることが重要である。このモル比が0.2未満の場合、得られる粒子が板状等の不定形になりやすく、塗料化した際の分散性が劣り、該塗膜の着色性も劣る。また、このモル比が1.0を超える場合も、得られる粒子が板状等の不定形になりやすい。また、微細化する傾向にあり、粒子の赤みが強くなる。

【0023】

また、本発明においては、複合黒色酸化物粒子の高電気抵抗性を実現する為に、粒子表面にA1酸化物の被覆を有していることを特徴としている。具体的な含有量は、A1が粒子全体に対して0.05～3質量%であると好ましい。この含有量が0.05質量%未満である場合には、目的とする高電気抵抗化の効果が小さく、3質量%を越えると黒色度、分散性の低下を招く。

【0024】

また、粒子表面の被覆中には、P又はSi化合物が含有されていると、分散性を維持した状態で、電気抵抗を更に向上させることができ、好ましい。A1とPの総含有量としては、粒子全体に対して0.1～6質量%、あるいはA1とSiの総含有量としては、粒子全体に対して0.1～6質量%が好ましい。上記含有量が下限未満である場合、高電気抵抗化の効果が小さく、上限を超える場合、黒色度の低下および分散性、表面平滑性の低下を招く。

【0025】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、平均粒径が0.05～0.15μmであると好ましい。このように微細な複合黒色酸化物粒子であれば、塗料化した際の塗膜の表面平滑

性に優れ、該塗膜の光沢度が高くなる。

【0026】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、BETによる比表面積が $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であると好ましい。ここで、BETによる比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、粒子自体が大きすぎて、塗料化した際の着色性が不良となるおそれがある。また、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、塗料化して、塗料化した際の塗膜の表面平滑性に劣るばかりか、粒子が微細すぎて黒色度が低下するおそれがある。

【0027】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上であると好ましい。ここで、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 未満である場合、ブラックマトリックス用途に用いた際の電極間の導通防止を改善することが困難である。

【0028】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、色差計による反射率（20度）が40%以上であることが好ましく、60%以上であるとより好ましい。この反射率が40%未満の場合、塗料化された際の塗膜の光沢性が劣るものとなる。

【0029】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、JIS K5101-1991に準拠した粉体の黒色度及び色相測定において、色差計によるL値が20以下、a値が0.1以下、b値が0.1以下であることが好ましい。これらの数値が上記条件を満たさない場合、黒色度が低く、色相も赤味や黄味が強く、黒色顔料として不具合である。

【0030】

また、本発明の複合黒色酸化物粒子は、空気中で 180°C 、2時間の熱処理を行う前後の試料について、黒色度および色相値より、 $(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ で求められる ΔE 値が0.5以下であると好ましい。この ΔE が0.5を超えると、耐酸化性に劣ったものとなる。

【0031】

次に、本発明の複合黒色酸化物粒子の好ましい製造方法について述べる。

本発明の黒色複合酸化物粒子の製造方法は、コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH 10~13に維持して、温度 40°C 超、 60°C 以下で酸化し、得られた前駆体スラリーを $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲まで昇温して熟成した後、水可溶性アルミニウム塩の水溶液を添加してpH 5~9に調整した後、固液分離後、温度 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とするものである。

【0032】

本発明においては、コバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩を用いて、混合水溶液を調製する際に、コバルト、銅、及びマンガンの組成比が重要である。使用する金属塩を水溶液中に溶解させるためには水溶液の温度を $30 \sim 60^\circ\text{C}$ にすることが好ましい。

30°C 未満であると、未溶解の金属塩が水溶液中に残る可能性が高く、水酸化アルカリと混合して複合水酸化物を形成する際に、不均一な組成の水酸化物が形成される恐れがある。また、 60°C を超えると核の大きさが不均一となりやすく、最終的に得られる複合酸化物粒子のサイズもばらつくことが推測される。

【0033】

なお、上記水溶液調製に用いられるコバルト、銅、及びマンガンの金属塩は、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物等、水溶性であれば特に限定されるものではなく、反応系の液性に合ったものを使用すれば良い。また、水溶液中の金属イオン濃度は、生産性等を考慮すれば総イオン濃度で $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 程度に調製すれば良い。

【0034】

こうして得られたコバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩からなる水溶液と水酸化アルカリを混合してコバルト、銅、及びマンガン混合の水酸化物スラリーを生成させる。

【0035】

この中和に用いる水酸化アルカリは、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の苛性アルカリが好ましい。また、中和混合については、いかなる混合態様でも良いが、コバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩水溶液に水酸化アルカリを添加するのが好ましく、その添加は60～120分間の間に行えば、均一な組成の水酸化物核粒子が得られる。添加時間が60分より短いと不均一な組成の水酸化物が形成されたり、不定形粒子が発生しやすく、また、120分を超える場合、均一な組成の水酸化物が形成されるが、核の成長も進行し、不定形状粒子が発生しやすい傾向にある。

【0036】

得られた水酸化物スラリーをpH10～13の範囲で調整し、適当な酸化剤（過酸化水素等）添加や酸素含有ガス、好ましくは空気吹き込みを行うことで、スラリー中に黒色複合酸化物粒子を生成させる。この際の反応温度は40℃超、60℃以下が好ましい。40℃以下であると粒子が微粒化して黒色度が低下する恐れがあり、60℃を超える場合、不定形状粒子の発生が多発しやすい。

【0037】

酸化反応は、スラリー中の酸化還元電位が平衡に達するまで続け、こうして得られたスラリーを80～150℃まで昇温する。昇温後、80～100℃で1～6時間攪拌するか、オートクレーブ等を用いて100～150℃で処理するかして、スラリー中の黒色複合酸化物粒子の熟成を行う。この熟成は、反応を進行させて粒状の粒子を形成させるために重要で、この際の処理温度が80℃（オートクレーブを用いる場合、100℃）未満の場合、反応がなかなか進行しないために粒状の粒子を形成させることができず、不定形粒子が発生しやすい。100℃（オートクレーブを用いる場合、150℃）を超える場合、反応速度が速いことに起因して得られる粒子の粒度分布が広くなり、好ましくない。

【0038】

さらに、熟成の完了した黒色複合酸化物スラリーに水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加し、pHを5～9に調整する。水可溶性アルミニウム塩の添加量は、A1の含有量が粒子全体に対して0.05～3質量%となるように調整すれば良い。水可溶性アルミニウム塩水溶液添加の際は、特にその態様に拘らないが、粒子表面に均一な被膜形成を行う為に、30～120分間かけて徐々に添加するのが良い。

【0039】

なお、pHの調整の際、pHが5未満の場合や9を超える場合は、粒子表面への被膜形成が進行しにくい。ここで用いられる水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0040】

また、水可溶性アルミニウム塩添加に続き、水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加した後、pHを6～10に調整し、P又はSi化合物を含有したA1酸化物層を粒子表面に被覆させることもできる。リン化合物又はケイ素化合物の添加量は、P又はSiの含有量が粒子全体に対して0.05～3質量%となるように調整すれば良い。リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液添加の際は、水可溶性アルミニウム塩水溶液添加の場合と同様、30～120分間かけて徐々に添加するのが良い。

【0041】

水可溶性アルミニウム塩添加後のpHについては、水可溶性アルミニウム塩のみの添加の場合と同様の理由で、5～9の範囲に調整するのが好ましい。

【0042】

また、水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加した後のpHの調整については、水可溶性アルミニウム塩添加の場合と同様の理由で6～10に調整する。ここで用いられる水可溶性リン化合物は、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸、亜リン酸等が挙げられ、水可溶性ケイ素化合物は、ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。

【0043】

なお、水可溶性アルミニウム塩と水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物

水溶液をあらかじめ混合して添加した場合は、アルミニウムとリンまたはケイ素の混合水酸化物が析出分離し、粒子表面への被覆が形成されにくい。また、水可溶性アルミニウム塩と水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を同時に添加した場合も、粒子表面への被覆形成が不均一となりやすい。

【0044】

表面処理の完了した黒色複合酸化物粒子を含むスラリーは、常法の濾過、洗浄、脱水を経て、50～120℃にて乾燥を行った後粉碎し、得られた黒色複合酸化物粒子を400～700℃にて1時間超、3時間以下で熱処理させ、形態を安定化させる。熱処理時間が1時間以下であると酸化物の形態が安定しないため、色相が悪くなる恐れがある。また、3時間を超えると粒子間焼結の影響により着色力を低下させる恐れがある。熱処理後の黒色複合酸化鉄粒子は、一部凝集が見られることがあるので、常法の解碎処理を加えれば良い。

【0045】

熱処理の際の温度は400℃未満では、酸化物の形態が安定せず、各種特性の安定性に欠けるおそれがある。また、700℃を超える場合、過剰な熱負荷により、黒色度や色相が不良となるおそれがある。なお、熱処理時の雰囲気は大気中、あるいは不活性ガス雰囲気下、いずれでも構わない。

【0046】

本発明の複合黒色酸化物粒子を用いて、塗料化した黒色顔料、そしてそれを用いて得られたブラックマトリックス、プラズマディスプレイ、あるいはプラズマアドレス液晶であれば、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の光沢性に優れ、かつ高電気抵抗である。

【実施例】

【0047】

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0048】

【実施例1】

硫酸コバルト7水塩830g、硫酸銅5水塩224g、硫酸マンガン5水塩324gを温度45℃、6リットルの水に投入、攪拌して溶解し、次に、この混合水溶液に苛性ソーダ1mol/L水溶液7.1リットルを約90分かけて添加し、得られた水酸化物スラリーのpHが12になるように調整した。添加完了後の液温は50℃だった。

調整が完了して30分後、液温を50℃に維持しながら、エアーを3リットル/分の割合で約2時間吹き込こんだ。

その後、反応液の攪拌を続け、約60分で85℃まで昇温し、その後1時間保持した。

1時間保持後、0.1mol/Lアルミン酸ナトリウム水溶液を4.5リットル60分かけて添加し、pH6に調整し、60分攪拌混合した。

生成した複合酸化鉄粒子スラリーを濾過、洗浄して、洗浄ケーキを80℃で10時間乾燥した。乾燥品を粉碎し、大気中で、600℃、2時間の焼成を行って、粒子径0.07μm、BET2.4m²/gの複合酸化鉄粒子を得た。

得られた複合酸化物粒子について、以下に示す評価方法にて諸特性を評価した。結果を表2及び表3に示す。

【0049】

<評価方法>

(a) 化学成分含有率；試料を溶解し、ICPにて測定した。

(b) 平均粒径。

(c) SEM(走査型電子顕微鏡)で10万倍の写真を撮影し、200個の粒子のフェレ径を測定した。

(d) 比表面積；島津マイクロメリティックス製2200型BET計にて測定した。

(e) 黒色度、色相；粉体の黒色度測定はJIS K5101-1991に準拠して行った。試料2.0gにヒマシ油1.4ccを加え、フーバー式マーラーで練りこむ。この練り込んだサンプル2.0gにラッカー7.5gを加え、さらに練り込んだ後これをミ

ラーコート紙上に 4 m i l のアプリケーターを用いて塗布し、乾燥後、色差計（東京電色社製、カラーナライザー TC-1800 型）にて、黒色度（L 値）及び色相（a 値、b 値）を測定した。

(f) 耐酸化性試験；試料を時計皿に入れて、通風型乾燥機(タバイエスペック製オーブン PH-201型)にて、180℃、2時間乾燥して、(e)と同様の方法で、黒色度、色相および着色力を測定した。

(g) 鏡面反射率(塗膜の表面平滑性に伴う光沢性)；スチレンアクリル系樹脂(TB-1000F)を(樹脂:トルエン=1:2)にて溶解した液を60g、熱処理後の試料10g、直径1mmのガラスピーブ90gを内容積140mlのビンに入れ、蓋をした後、ペイントシェーカー(トヨウセイキ社製)にて30分混合した。これをガラス板上に4mlのアプリケーターを用いて塗布し、乾燥後、色差計にて黒色度、ムラカミ式GLOSS METER(GM-3M)にて20度の反射率を測定した。

(h) 電気抵抗；試料10gをホルダーに入れ $600\text{ k g}/\text{cm}^2$ の圧力を加えて、2.5mmφの錠剤型に成形後、電極を取り付け、 $150\text{ k g}/\text{cm}^2$ の加圧状態で測定した。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して複合酸化物粒子の電気抵抗値を求めた。

【0050】

[実施例 2～3、比較例 1～3]

表1に示すように各製造条件を変更した以外は、実施例1と同様の方法で複合酸化物粒子を得た。

得られた複合酸化物粒子について、実施例 1 と同様に諸特性を評価した。結果を表 3 に示す。

[0 0 5 1]

【表1】

| 混合金属水溶液 CuSO ₄ 7H ₂ O 使用量(g) | H ₂ SO ₄ 5H ₂ O 使用量(g) | 表面処理 | | 0.1mol/L ナトリウムソーダ 使用量(分) | 0.1mol/L ナトリウム ヒドロキサイド 使用量(分) | 0.1mol/L ナトリウム ヒドロキサイド 使用量(分) |
|---|---|-------|----------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | 時間(分) | 液温(℃) | | | |
| 850 | 224 | 324 | 45 | 60 | 6 | - |
| 850 | 224 | 324 | 60 | 60 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 75 | 75 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 90 | 90 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 105 | 105 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 120 | 120 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 135 | 135 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 150 | 150 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 165 | 165 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 180 | 180 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 195 | 195 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 210 | 210 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 225 | 225 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 240 | 240 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 255 | 255 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 270 | 270 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 285 | 285 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 300 | 300 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 315 | 315 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 330 | 330 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 345 | 345 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 360 | 360 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 375 | 375 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 390 | 390 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 405 | 405 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 420 | 420 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 435 | 435 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 450 | 450 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 465 | 465 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 480 | 480 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 495 | 495 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 510 | 510 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 525 | 525 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 540 | 540 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 555 | 555 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 570 | 570 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 585 | 585 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 600 | 600 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 615 | 615 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 630 | 630 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 645 | 645 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 660 | 660 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 675 | 675 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 690 | 690 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 705 | 705 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 720 | 720 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 735 | 735 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 750 | 750 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 765 | 765 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 780 | 780 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 795 | 795 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 810 | 810 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 825 | 825 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 840 | 840 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 855 | 855 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 870 | 870 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 885 | 885 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 900 | 900 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 915 | 915 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 930 | 930 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 945 | 945 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 960 | 960 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 975 | 975 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 990 | 990 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1005 | 1005 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1020 | 1020 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1035 | 1035 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1050 | 1050 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1065 | 1065 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1080 | 1080 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1095 | 1095 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1110 | 1110 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1125 | 1125 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1140 | 1140 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1155 | 1155 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1170 | 1170 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1185 | 1185 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1200 | 1200 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1215 | 1215 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1230 | 1230 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1245 | 1245 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1260 | 1260 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1275 | 1275 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1290 | 1290 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1305 | 1305 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1320 | 1320 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1335 | 1335 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1350 | 1350 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1365 | 1365 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1380 | 1380 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1395 | 1395 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1410 | 1410 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1425 | 1425 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1440 | 1440 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1455 | 1455 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1470 | 1470 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1485 | 1485 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1500 | 1500 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1515 | 1515 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1530 | 1530 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1545 | 1545 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1560 | 1560 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1575 | 1575 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1590 | 1590 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1605 | 1605 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1620 | 1620 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1635 | 1635 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1650 | 1650 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1665 | 1665 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1680 | 1680 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1695 | 1695 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1710 | 1710 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1725 | 1725 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1740 | 1740 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1755 | 1755 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1770 | 1770 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1785 | 1785 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1800 | 1800 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1815 | 1815 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1830 | 1830 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1845 | 1845 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1860 | 1860 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1875 | 1875 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1890 | 1890 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1905 | 1905 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1920 | 1920 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1935 | 1935 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1950 | 1950 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1965 | 1965 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1980 | 1980 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 1995 | 1995 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2010 | 2010 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2025 | 2025 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2040 | 2040 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2055 | 2055 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2070 | 2070 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2085 | 2085 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2100 | 2100 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2115 | 2115 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2130 | 2130 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2145 | 2145 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2160 | 2160 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2175 | 2175 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2190 | 2190 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2205 | 2205 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2220 | 2220 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2235 | 2235 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2250 | 2250 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2265 | 2265 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2280 | 2280 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2295 | 2295 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2310 | 2310 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2325 | 2325 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2340 | 2340 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2355 | 2355 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2370 | 2370 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2385 | 2385 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2400 | 2400 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2415 | 2415 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2430 | 2430 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2445 | 2445 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2460 | 2460 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2475 | 2475 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2490 | 2490 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2505 | 2505 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2520 | 2520 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2535 | 2535 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2550 | 2550 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2565 | 2565 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2580 | 2580 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2595 | 2595 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2610 | 2610 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2625 | 2625 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2640 | 2640 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2655 | 2655 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2670 | 2670 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2685 | 2685 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2700 | 2700 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2715 | 2715 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2730 | 2730 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2745 | 2745 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2760 | 2760 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2775 | 2775 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2790 | 2790 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2805 | 2805 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2820 | 2820 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2835 | 2835 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2850 | 2850 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2865 | 2865 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2880 | 2880 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2895 | 2895 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2910 | 2910 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2925 | 2925 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2940 | 2940 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2955 | 2955 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2970 | 2970 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 2985 | 2985 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3000 | 3000 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3015 | 3015 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3030 | 3030 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3045 | 3045 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3060 | 3060 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3075 | 3075 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3090 | 3090 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3105 | 3105 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3120 | 3120 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3135 | 3135 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3150 | 3150 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3165 | 3165 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3180 | 3180 | - | - |
| 850 | 224 | 324 | 3195</td | | | |

[0052]

【表2】

| 各元素含有量 | | Cu wt% | Mn wt% | Al wt% | Si wt% | P wt% | Co wt% | Cu mol | Mn mol | Co mol | Cu mol% | Mn mol% | Co/Mn molt. | Cu/Co molt. | Mn/Co molt. |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| | Co wt% | | | | | | | mol | mol | mol | mol% | mol% | | | |
| 実施例1 | 34.0 | 11.8 | 21.9 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 0.58 | 0.19 | 0.40 | 1.16 | 0.50 | 0.34 | 0.32 | 0.68 | |
| 実施例2 | 32.0 | 11.5 | 21.5 | 2.0 | 0.0 | 1.8 | 0.54 | 0.18 | 0.39 | 1.12 | 0.49 | 0.35 | 0.33 | 0.72 | |
| 実施例3 | 32.7 | 11.8 | 22.2 | 1.5 | 0.9 | 0.0 | 0.55 | 0.19 | 0.40 | 1.14 | 0.48 | 0.36 | 0.33 | 0.73 | |
| 比較例1 | 36.7 | 12.0 | 22.4 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 0.62 | 0.19 | 0.41 | 1.22 | 0.51 | 0.33 | 0.30 | 0.65 | |
| 比較例2 | 36.0 | 11.9 | 22.2 | 0.5 | 0.9 | 0.0 | 0.61 | 0.19 | 0.40 | 1.20 | 0.51 | 0.34 | 0.31 | 0.65 | |
| 比較例3 | 36.5 | 11.9 | 22.3 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.62 | 0.19 | 0.41 | 1.21 | 0.51 | 0.33 | 0.30 | 0.65 | |

【0053】

【表3】

| | 平均粒子径 μm | BET m ² /g | 電気抵抗 Ωcm | 黒色度、色相 | | 耐酸化性 20° | 反射率 |
|------|-------------|--------------------------|----------------------|--------|--------------|--------------|-------------|
| | | | | L | a b | | |
| 実施例1 | 0.06 | 22 | 3.0×10 ⁻⁵ | 19.7 | 0.1 0.1 | 0.1 0.1 | 0.05 60 |
| 実施例2 | 0.07 | 21 | 5.0×10 ⁻⁶ | 19.8 | 0.0 0.1 | 19.8 0.0 | 0.05 65 |
| 実施例3 | 0.07 | 28 | 1.0×10 ⁻⁵ | 19.9 | -0.1 -0.1 | 19.9 0.1 | -0.05 70 |
| 比較例1 | 0.07 | 24 | 2.0×10 ⁻⁵ | 19.8 | -0.1 -0.1 | 19.6 0.0 | -0.10 30 |
| 比較例2 | 0.07 | 27 | 4.0×10 ⁻⁵ | 19.7 | -0.1 -0.1 | 19.7 -0.1 | -0.05 65 |
| 比較例3 | 0.08 | 28 | 2.5×10 ⁻⁵ | 19.0 | -0.2 -0.2 | 19.1 -0.2 | -0.14 30 |

【0054】

表3を見ても明らかなとおり、実施例の黒色複合酸化物粒子は、黒色度、色相、耐酸化性および塗料化時の分散性、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に優れており、かつ電気抵抗が充分高い。

【0055】

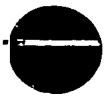
これに対し、比較例1の酸化物粒子は、粒子表面にA1酸化物が被覆されていないため、電気抵抗が低く、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に劣っている。

また、比較例2の酸化物粒子は、粒子表面にSi化合物が存在することにより、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に優れているが、A1酸化物が被覆されていないため、電気抵抗が低い。

また、比較例3の酸化物粒子は、粒子表面にP化合物が存在しているものの、添加量に見合った歩留りが得られず、かつA1酸化物が被覆されていないため、電気抵抗が低く、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に劣っている。

特願2004-066201

ページ： 10/E



出証特2004-3107428

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 より黒色度、耐酸化性、塗料化し塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れ、かつ高電気抵抗である複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色塗料及びブラックマトリックスを提供する。

【解決手段】 コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、かつマンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0であり、粒子表面にA₁酸化物が被覆されていることを特徴とするスピネル型または逆スピネル型複合黒色酸化物粒子。

コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し、得られた前駆体を80～150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加してpH5～9に調整した後、固液分離後、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。

特願 2004-066201

出願人履歴情報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日 1999年 1月12日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社